

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

su 091644, 1993

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-333456

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl.

C08G 77/08

C08K 5/54

C08L 83/06

(21)Application number : 08-065688

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 22.03.1996

(72)Inventor : LUCAS GARY M

(30)Priority

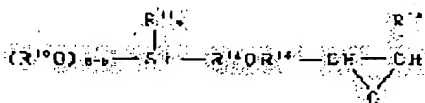
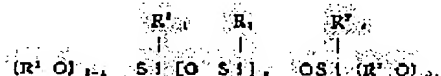
Priority number : 95 414895 Priority date : 31.03.1995 Priority country : US

(54) ONE-COMPONENT ALKOXY CURING RTV SILICONE SEALANT COMPOSITION HAVING EXTENDED TOOLING TIME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst to give a colorless alkoxy curing RTV silicone compsn. with a long tooling time, a prompt realization of elastomeric property and an excellent adhesion without a primer, by using a specific compd.

SOLUTION: Used is a catalyst composed of the formula: $(C_4H_9)_2Sn(O_2CCH_3)(O_2C(CH_2)_{10}CH_3)$ for use in condensation-curing of a room temperature vulcanizing alkoxy curing silicone compsn. This catalyst is obtd. by heating and blending approximately equimolar amts. of dibutyl tin diacetate and dibutyl tin dilaurate. The subject compsn. is obtd. using this catalyst and by formulating 100 pts.wt. of a polyalkoxy-terminated polyorganosiloxane having formula I (wherein R and R₂ are each a hydrocarbon; and R₁ is alkyl or the like), 2-5 pts.wt. of a fumed silica or a thermally decomposed silica for reinforcement, 0.5-8 pts.wt. of a disilazane or polysilazane hydroxy scavenger for stabilization, 0.10-1 pts.wt. of an epoxysilane adhesion promoter having formula II (wherein R₁₀-R₁₃ are each a hydrocarbon; and R₁₄ is H or the like), and optionally a processing adjuvant, a cross-linking agent, etc.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 3 3 4 5 6

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 17 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 77/08	NUD		C08G 77/08	NUD
C08K 5/54			C08K 5/54	
C08L 83/06	LRU		C08L 83/06	LRU

審査請求 未請求 請求項の数 11 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平 8 - 6 5 6 8 8	(71) 出願人	3 9 0 0 4 1 5 4 2 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタデイ、リバーロード、1 番
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 3 月 22 日	(72) 発明者	ゲイリー・モーガン・ルーカス アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ ィア、セイント・アンソニー・レーン、2 1 番
(31) 優先権主張番号	0 8 / 4 1 4 8 9 5	(74) 代理人	弁理士 生沼 徳二
(32) 優先日	1995 年 3 月 31 日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 延長された工作時間をもつ一液型アルコキシ硬化性 R T V シリコーンシーラント組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来単一のアルキル錫ジカルボキシレート化合物を縮合硬化触媒として使用することによっては、長い工作時間、速やかな性質の発現、強靱なエラストマー特性、プライマーなしでのすぐれた接着性及び半透明無色の外観を同時に達成することは不可能であった。

【解決手段】 (C, H,), Sn (O, C H,)

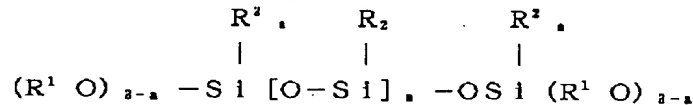
(O, C (C H,), C H,) を含有する又はほぼ等モル量のジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートの混合物又はこれらの混合物を含有する二成分触媒系によって硬化され、それによって硬化性能に有害な影響を与えることなしに工作時間を延長された室温硬化性アルコキシ硬化性シリコーン組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシ硬化性室温硬化性シリコーン組成物の縮合硬化用の $(C, H,)$, $Sn(O, CCH,)$ ($O, C(CH_2,), CH_2,)$ からなる触媒。

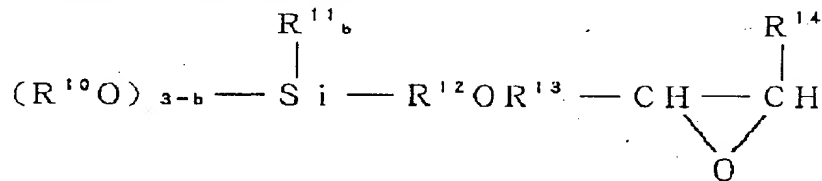
【請求項2】 アルコキシ硬化性室温硬化性シリコン組成物の縮硬化用のジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートの混合物からなる二成分触媒系。

【請求項 3】 ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫



(式中、各R及びR'は独立的に炭素数1-15個の一価炭化水素基であり、R'はアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からなる群から選んだ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数7-13個のアラルキル基のいずれかであり、nは約50ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0又は1である)をもつポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン100重量部；

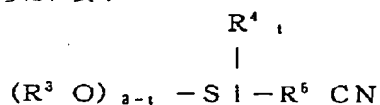
(b) 重合体 (a) 100重量部当たり約5ないし約2 20



(式中、R¹及びR¹¹は炭素数1-8個の一価炭化水素基であり、R¹及びR¹¹は炭素数2-12個の二価炭化水素基であり、R¹¹は水素及び炭素数1-8個の一価炭化水素基からなる群から選んだ原子又は基、好ましくは水素であり、そしてbは1-3である)をもつエポキシシラン接着促進剤；

(j) ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートとのほぼ等モル量の混合物からなる二成分縮合硬化型触媒系（ただし該ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートは、組成物中に存在するジブチル錫ジアセテート対ジブチル錫ジラウレートのモル比が1又はそれ以下である条件で重合体（a）100重量部当たりそれぞれ約0.12ないし約0.23重量部及び約0.26ないし約0.75重量部の範囲の量で存在するものとする）を含有してなる室温硬化性アルコキシ硬化性シリコーン組成物。

【請求項6】 さらに、式：



(式中、各 R^1 及び R^2 は独立的に炭素数1-18個の一価炭化水素基であり、 R^3 は炭素数2-12個の二価炭化水素基であり、そして t は0-3の範囲である)をもつシアノ官能性ポリアルコキシシラン加工助剤を重合

ジラウレートがほぼ等モル量で存在する請求項 2 記載の触媒系。

【請求項4】 さらに(C, H,)₁, Sn(O, CCH,) (O, C (CH₂)₁, CH₂) からなる請求項3記載の触媒系。

【請求項 5】 つぎの成分：

(a) 次式：

5 重量部の補強用ヒュームドシリカ又は熱分解法シリカ
充填剤；

(g) 重合体 (a) 100重量部当たり約0.5ないし約8.0重量部の安定化用ジシラザン又はポリシラザンヒドロキシ掃去剤；

(h) 重合体 (a) 100 重量部当たり約 0.10 ないし約 1.0 重量部の式：

【化 1】

体(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約2重量部までの量で含有し、それによって組成物の押出速度及びチキソトロピーを改善してなる請求項5記載の組成物。

【請求項7】 さらに、25℃で10-5,000センチポイズの粘度をもちかつ末端停止基の有機基が1ないし約8個の炭素原子をもつ一価炭化水素基であるトリオルガノシリル末端ジオルガノポリシロキサンを重合体

(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量
ないし約50重量部までの量で含有し、それによって組
成物を可塑化してなる請求項5記載の組成物。

【請求項 8】 さらに、つぎの単位：

(i) モノオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル
%:

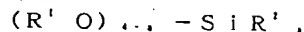
(ii) トリオルガノシロキシ単位約 0.55 ないし約 50 モル%；

(iii) ジオルガノシロキシ単位約 1 ないし約 80 モル % ; 及び

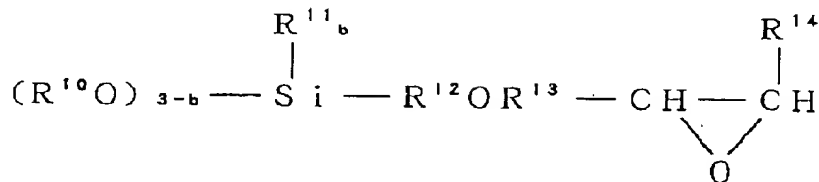
(iv) シロキン単位 0 ないし約 25 モル% ; から本質的になりそのオルガノ基が 1 - 10 個の炭素原子をもつ一価炭化水素基である MDT シラノール油を重合体 (a) 100 重量部当たり 0 重量部よりも僅かに多い量ないし約 25 重量部までの量で含有してなる請求項 5 記載の組成物。

3

【請求項 9】 さらに、式：

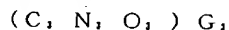


(式中、 R^1 はアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からなる群から選んだ炭素数 1 - 8 個の一価有機基又は炭素数 7 - 13 個のアラルキル基のいずれかであり、 R^2 は炭素数 1 - 15 個の一価炭化水素基であり、そして a は 0 又は 1 であ

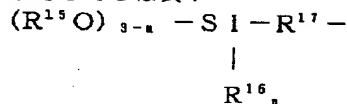


(式中、 R^{11} 及び R^{12} は炭素数 1 - 8 個の一価炭化水素基であり、 R^{13} 及び R^{14} は炭素数 2 - 12 個の二価炭化水素基であり、 R^{15} は水素及び炭素数 1 - 8 個の一価炭化水素基からなる群から選んだ原子又は基であり、そして b は 1 - 3 である) をもつエポキシシラン接着促進剤を重合体 (a) 100 重量部当たり約 0.10 ないし約 1.0 重量部の量で含有してなる請求項 5 記載の組成物。

【請求項 11】 さらに、式：



【式中、置換基 G はそれぞれイソシアヌレート核の窒素原子に結合されておりそして G は式：



(式中、 R^{15} は炭素数 1 - 8 個の一価炭化水素基又はシアノアルキル基であり、 R^{16} は炭素数 1 - 8 個の一価炭化水素基又はシアノアルキル基であり、そして R^{17} はアルキレン、アルキレンアリーレン、シクロアルキレン、ハロゲン化アルキレン、ハロゲン化アルキレンアリーレン及びハロゲン化シクロアルキレン基からなる群から選んだ二価炭化水素基であり、そして u は 0 - 3 である) をもつ】 をもつポリアルコキシシリルアルキルイソシアヌレート重合体 (a) 100 重量部当たり 0 重量部よりも僅かに多い量ないし約 3.0 重量部の量で含有してなる請求項 5 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は延長された作業時間 (工具による仕上げ作業時間) をもつ一液型アルコキシ硬化性室温硬化性シリコンシーラント組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 作業時間は室温硬化性シリコンシーラントの表面硬化時間の尺度である。これはコーキングガンからシーラント組成物が最初に大気湿分に暴露するように押出された時点から硬化された RTV シリコンシ

4

る) をもつポリアルコキシシラン架橋剤を重合体 (a) 100 重量部当たり 0 重量部よりも僅かに多い量ないし約 5 重量部までの量で含有してなる請求項 5 記載の組成物。

【請求項 10】 さらに、式：

【化 2】

ーラントの薄い表皮が生じた時点までを測定するものである。表皮が生じた後にシーラントを加工処理するとシーラントにまだらで粗雑なそして通常は許容し得ない外観を与える。約 5 分以下の作業時間をもつシーラントは短いビード長を用いて短時間で施用しなければならずかつほとんどただちに加工処理又は平滑化処理しなければならない。約 10 分又はそれ以上の延長された作業時間をもつシーラントは使用者に長いビード長を適用せしめ得るという利点を与える。ここで長いビード長とは、使用者がたとえば窓又はドアの周囲のジョイントを完全に封止し得るような完全な又は長いビード長を使用することができ、しかもなおこのシーラントビードを工作するに十分な時間もち、それによってシーラントに平滑な審美的に満足な表面を付与するものである。

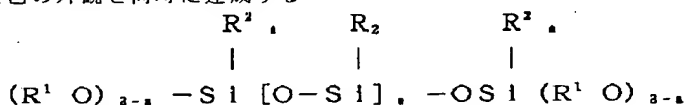
【0003】 アルコキシ硬化性 RTV シリコンゴム組成物用の縮合触媒として種々の金属キレートを使用し得ることは周知である。Beers の米国特許第 4,100,129 号明細書にはシラノール末端重合体、ポリアルコキシシラン架橋剤、及びチタンキレート縮合硬化触媒を含有する基剤系が開示されている。かかる組成物は強靱なエラストマー特性及びプライマーなしにすぐれた接着性を示すとともに長い作業時間又は作業時間をもつという利点を有する。しかしながら、これらの組成物は比較的硬化に時間がかかりかつ縮合硬化用の触媒として黄色のチタン化合物が存在するために無色又は半透明の外観を与えることはできない。したがって、この型の組成物にはチタン触媒によって付与される望ましくない着色を隠蔽するために着色剤、顔料及び不透明な充填剤の使用が必要である。

【0004】 Wengrovius 及び Lucas の米国特許第 5,166,296 号明細書にはアルコキシ硬化性 RTV シリコンゴム及びエラストマー用の縮合硬化触媒としてジブチル錫ジケトネート錯体を使用することが開示されている。ジケトネート基として好ましいジケトンは 2,4-ペンタンジオン又はアセチルアセトン (Acac と呼ばれている) である。ジブチル錫アセチルアセトネート触媒を使用するアルコキシ硬化性 RTV

Vシリコン組成物は一般に10分又はそれ以上の工作時間を持ち、しかも良好な接着性をもつ強靱なエラストマー状シーラント組成物を提供する。

【0005】RTVシリコンゴム組成物中に縮合硬化触媒としてジケトン錯体を使用する場合には、ごく最近になって認識されたことであるが、人間の健康に対する有害性に関する新たな問題を提起する。米国環境保護局は最近2,4-ペンタンジオンを包含する“Significant New Use Rule”を公布した。それによれば、この化合物は潜在的神経毒、突然変異誘発物質及び吸入毒として分類されている。この分類は消費者用製品としての2,4-ペンタンジオンの使用を本質的に禁止するものである。2,4-ペンタンジオンの代替物として他の無毒性β-ジケトンを使用し得る。かかる代替物の代表的な例は2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1-トリフルオール-2,4-ペンタンジオン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、2,4-ヘキサジオン及び5,7-ノナンジオンを包含する。しかしながら、これらの化合物はRTVシーラントの製造に必要な商業的生産量で入手し得ないものであるか又はシーラント組成物におけるこれらの化合物の使用はシーラント組成物をとつともなく高価なものにするであろう。

【0006】本発明がなされる以前から、カルボン酸の種々の金属塩をアルコキシ官能性RTVシリコンゴム組成物用の縮合触媒として使用し得ることは周知であった。米国特許第4,593,085号、同第4,670,532号、同第4,755,578号、同第4,895,918号、同第4,505,209号、同第4,563,498号、同第4,593,085号、同第4,483,973号、同第4,528,353号、同第4,515,932号及び同第4,528,324号明細書には単一のジアルキル錫ジカルボキシレートにアルコキシ官能性一液型RTV組成物用の縮合硬化触媒として使用することが開示されている。これらの特許文献に開示されている硬化系においては、ジブチル錫ジアセテートが特に好ましい。しかしながら、従来、単一のアルキル錫ジカルボキシレート化合物を縮合硬化触媒として使用することによって、長い工作時間、速やかな性質の発現、強靱なエラストマー特性、プライマーなしでのすぐれた接着性及び半透明無色の外観を同時に達成する



(式中、各R及びR²は独立的に炭素数1-15個の一価炭化水素基であり、R¹はアルキル基、アルキルエテル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からなる群から選んだ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数7-13個のアラルキル基のいずれかであり、nは約50ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0

ことは不可能であった。

【0007】

【発明の概要】本発明はアルコキシシリコンシーラント組成物に基づくかつ延長された工作時間をもつ室温硬化性シリコン組成物に関する。特に本発明は、速やかに強靱なエラストマーに硬化し、プライマーなしですぐれた接着性を有し、しかもシーラントの施用中その使用者に延長された工作時間を提供する一液型、無色半透明の、アルコキシ硬化性室温硬化性(RTV)シリコン(以下RTVと略称する)の発見に基づくものである。用語“延長された工作時間”とはオープンタイム又は作業時間を意味するものである。かかるRTVシーラントはつぎの成分:

(a) ポリアルコキシシラン末端ジオルガノシリコン重合体;

(b) 補強用ヒュームドシリカ充填剤;

(c) ポリジメチルシロキサン(PDMS)可塑剤油;

(d) アルコキシシラン架橋剤;

(e) 接着促進用オルガノ官能性アルコキシシラン; 及

び

(f) R₂Sn(ジカルボキシレート)錯体の群から選んだ2種類の錫縮合触媒の共働的組み合わせ; を含有してなる。これら2種の触媒の共働的組み合わせは好ましくは2種の錫化合物の1:1モル比で使用される。より好ましくは、2種の錫化合物はジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートである。錫縮合触媒のR基は炭素数1-12個のアルキル基から選定される。

【0008】本発明はアルコキシ硬化性室温硬化性シリコン組成物の縮合硬化用の(C₂H₅)₂Sn(O₂CCH₃)₂(O₂C(CH₃)₂CH₃)₂からなる触媒を提供する。本発明はさらにアルコキシ硬化性室温硬化性シリコン組成物の縮合硬化用のジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートの混合物からなる二成分触媒系及びさらにジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートがほぼ等モル量で存在する触媒系を提供する。本発明は該二成分触媒の代替物としての単一の縮合硬化触媒を提供する。

【0009】縮合硬化触媒系を提供した上で、本発明はさらにつぎの成分:

(a) 次式:

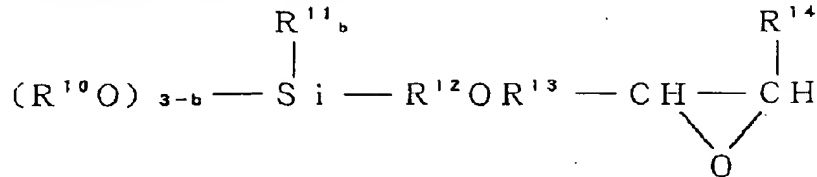
又は1である)をもつポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン100重量部;

(b) 重合体(a)100重量部当たり約5ないし約25重量部の補強用ヒュームドシリカ又は熱分解法シリカ充填剤;

(g) 重合体(a)100重量部当たり約0.5ないし

約8.0重量部の安定化用ジシラザン又はポリシラザンヒドロキシ掃去剤；

(h) 重合体(a) 100重量部当たり約0.10ない



【0011】(式中、 R^{10} 及び R^{11} は炭素数1-8個の一価炭化水素基であり、 R^{12} 及び R^{13} は炭素数2-12個の二価炭化水素基であり、 R^{14} は水素及び炭素数1-8個の一価炭化水素基からなる群から選んだ原子又は基、好ましくは水素であり、そしてbは1-3である)をもつエポキシシラン接着促進剤；

(j) ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートのほぼ等モル量の混合物からなる二成分縮合硬化型触媒系(ただし該ジブチル錫ジアセテート及びジブチル

し約1.0重量部の式：

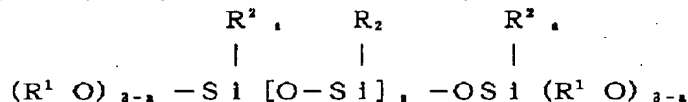
【0010】

【化3】

錫ジラウレートは、組成物中に存在するジブチル錫ジアセテート対ジブチル錫ジラウレートのモル比が1又はそれ以下である条件で重合体(a) 100重量部当たりそれぞれ約0.12ないし約0.23重量部及び約0.26ないし約0.75重量部の範囲の量で存在するものとする)を含有してなる室温硬化性アルコキシ硬化性シリコン組成物を提供する。

【0012】本発明はまた、つぎの成分：

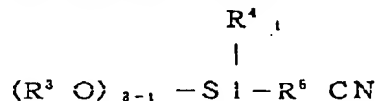
(a) 次式：



(式中、各R及び R^1 は独立的に炭素数1-15個の一価炭化水素基であり、 R^1 はアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からなる群から選んだ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数7-13個のアラルキル基のいずれかであり、nは約50ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0又は1である)をもつポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン100重量部；

(b) 重合体(a) 100重量部当たり約5ないし約25重量部の補強用ヒュームドシリカ又は熱分解法シリカ充填剤；

(c) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約2重量部までの量の式：



(式中、各 R^3 及び R^4 は独立的に炭素数1-18個の一価炭化水素基であり、 R^5 は炭素数2-12個の二価炭化水素基であり、そしてtは0-3の範囲である)をもつシアノ官能性ポリアルコキシシラン加工助剤；

(d) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約50重量部までの量の、25℃で10-5,000センチポイズの粘度をもちかつ末端停止基の有機基が1ないし約8個の炭素原子をもつ一価炭化水素基であるトリオルガノシリル末端ジオルガノポリシロキサン；

(e) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約25重量部までの量の、つぎの単

位：

(i) モノオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル%；

(ii) トリオルガノシロキシ単位約0.55ないし約50モル%；

(iii) ジオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル%；及び

(iv) シロキシ単位0ないし約25モル%；から本質的になりそのオルガノ基が1-10個の炭素原子をもつ一価炭化水素基であるMDTシラノール油；

(f) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約5重量部までの量の、式：

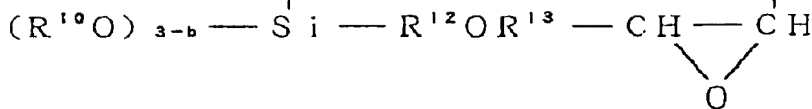


(式中、 R^1 はアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からなる群から選んだ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数7-13個のアラルキル基のいずれかであり、 R^2 は炭素数1-15個の一価炭化水素基であり、そしてaは0又は1である)をもつポリアルコキシシラン架橋剤；(g) 重合体(a) 100重量部当たり約0.5ないし約8.0重量部の安定化用ジシラザン又はポリシラザンヒドロキシ掃去剤；

(h) 重合体(a) 100重量部当たり約0.10ないし約1.0重量部の式：

【0013】

【化4】

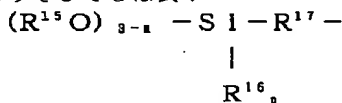


10

10 する) から本質的になる特定の室温硬化性アルコキシ硬化性シリコン組成物を提供する。

{ 0 0 1 5 }

【発明の詳細な開示】今般、本発明者は、長い工作時間、強靱なエラストマー性能の速やかな発現、及びプライマーなしでのすぐれた接着性を同時に有する無色かつ半透明のアルコキシ官能性RTVシリコーンシーラントを、2種類のジアルキル錫ジカルボキシレート縮合硬化触媒の共働的組み合わせを使用することによって、ポリアルコキシ官能性ポリジオルガノシロキサンから製造し得ることを知見した。



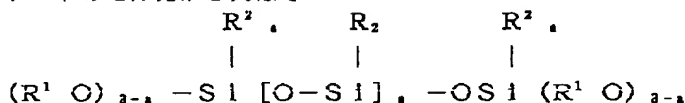
20

(j) ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートのほぼ等モル量の混合物からなる二成分縮合硬化型触媒系（ただし該ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートは、組成物中に存在するジブチル錫ジアセテート対ジブチル錫ジラウレートのモル比が1又はそ

【 0 0 1 6 】 本発明は、長い作時間、エラストマー性能の速やかな発現、プライマーなしでのすぐれた接着性及び着色のない、すなわち無色の半透明性を一液型アルコキシ官能性 R T V シリコン組成物に同時に保有せしめ得る 2 種類のジアルキル錫ジカルボキシレート縮合硬化触媒を含んでなる縮合硬化触媒系を提供するものである。さらに本発明は、長い作時間、エラストマー性能の速やかな発現、プライマーなしでのすぐれた接着性及び着色のない半透明性を示す一液型アルコキシ官能性 R T V 組成物を提供するものである。

【００１７】本発明のアルコキシ官能性ＲＴＶシーラントは、つぎの成分を混合することによって得られる。

(a) 次式:



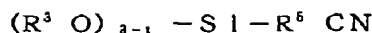
40

(a)の末端ケイ素原子は少なくとも2個のアルコキシ基をもたなければならず、また3個のアルコキシ基をもつことができる。

(b) 重合体 (a) 100 重量部当たり約 5 ないし約 25 重量部、好ましくは約 9 ないし約 22 重量部、もっとも好ましくは約 15 ないし約 19 重量部の補強用ヒュームドシリカ又は熱分解法シリカ充填剤。

(c) 随意成分として、重合体 (a) 100 重量部当たり 0 重量部よりも僅かに多い量ないし約 2.0 重量部の量、好ましくは約 0.50 ないし約 1.50 重量部、もっとも好ましくは約 0.80 ないし約 1.20 重量部の、式：

11

 R^4 

(式中、各 R^1 及び R^4 は独立的に炭素数 1-18 個の一価炭化水素基であり、 R^5 は炭素数 2-12 個の二価炭化水素基であり、そして t は 0-3 の範囲である) をもつシアノ官能基含有ポリアルコキシシラン加工助剤。この助剤は押出速度及びチキソトロピーを改善する効果を示す。

【0018】シアノ官能基含有ポリアルコキシシラン加工助剤 (c) の式において、 R^1 及び R^4 はメチル、エチル、プロピル基等のようなアルキル基；ビニル、アリル基等のようなアルケニル基；シクロヘキシル、シクロヘプチル基等のようなシクロアルキル基；メチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、イソプロピルフェニル基等のような単環アリール基；及び非限定的一例が 1, 1, 1-トリフルオロプロピル基であるフッ素置換フルオールアルキル基；であり得る。 R^1 及び R^4 は好ましくはメチル及びエチル基、もっとも好ましくはメチル基である。 R^5 は好ましくは炭素数 2-12 個、も

っとも好ましくは 2-8 個をもつアルキレン又はアリーレン置換二価炭化水素基である。

【0019】もっとも好ましいシアノ官能性ポリアルコキシシランは 2-シアノエチルトリメトキシシランである；その他の好ましい化合物はつぎのものを包含する。3-(シアノエトキシ)-3-メチルブテニルトリメトキシシラン；2-シアノエチルメチルジメトキシシラン；2-シアノエチルトリエトキシシラン；2-シアノプロピルトリメトキシシラン；2-シアノエチルメチルジエトキシシラン；3-シアノプロピルトリエトキシシラン；1-シアノエチルトリス(メトキシエトキシ)シラン。

(d) 随意に、可塑剤として、重合体 (a) 100 重量部当たり 0 重量部よりも僅かに多い量ないし約 50 重量部までの量、より好ましくは約 10 ないし約 30 重量部、もっとも好ましくは約 15 ないし約 25 重量部の、25℃で 10-5000 センチポイズの粘度をもち、その末端基の有機基が好ましくは 1 個ないし約 8 個の炭素原子をもつ一価炭化水素基であるトリオルガノシリル末端ジオルガノポリシロキサン。かかる可塑剤はシラノール基を含まないか又は本質的に含まないことが好ましいが、約 500 ppm までの量のシラノール基は存在してもよい。さらに、上記した有機基はメチル基であることが好ましく、また粘度は好ましくは 15-1000 セン

12

チポイズの範囲、もっとも好ましくは約 20 ないし約 200 センチポイズの範囲である。

(e) 随意成分として、重合体 (a) 100 重量部当たり 0 重量部よりも僅かに多い量ないし約 25 重量部までの量、より好ましくは約 5 ないし約 15 重量部、もっとも好ましくは約 7 ないし約 13 重量部の量の、つぎの単位：

(i) モノオルガノシロキシ単位約 1 ないし約 80 モル%、好ましくは約 10 ないし約 70 モル%、もっとも好ましくは約 20 ないし約 60 モル%；

(ii) トリオルガノシロキシ単位約 0.55 ないし約 50 モル%、より好ましくは約 5 ないし約 40 モル%、もっとも好ましくは約 10 ないし約 30 モル%；

(iii) ジオルガノシロキシ単位約 1 ないし約 80 モル%、より好ましくは約 10 ないし約 70 モル%、もっとも好ましくは約 20 ないし約 60 モル%；及び

(iv) シロキシ単位 0 ないし約 25 モル%、好ましくは 0 ないし約 5 モル%、もっとも好ましくは 0 モル%；を含んでなる MDT シラノール油。この MDT シラノール油の有機基は 1-10 個、好ましくは 1 ないし約 5 個、より好ましくは 1 ないし約 3 個、もっとも好ましくは 1 個の炭素原子をもつ一価炭化水素基である。

(f) 随意成分として、重合体 (a) 100 重量部当たり 0 重量部よりも僅かに多い量ないし約 5 重量部までの量、好ましくは約 0.5 ないし約 3.5 重量部、もっとも好ましくは約 1.0 ないし約 2.5 重量部の量の、式：



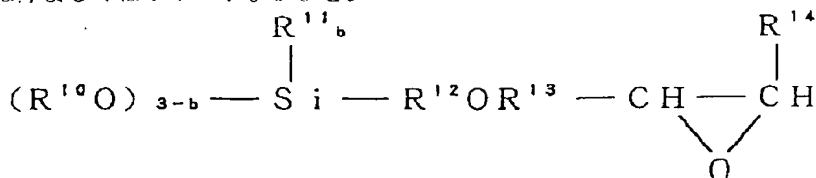
(式中、 R^1 、 R^2 及び a は前記の意義を有する) をもつポリアルコキシシラン架橋剤。

(g) 重合体 (a) 100 重量部当たり約 0.5 ないし約 8.0 重量部、好ましくは約 1.0 ないし約 6.0 重量部、もっとも好ましくは約 2.0 ないし約 4.0 重量部の量の、Dz i a r k の米国特許第 4, 417, 042 号明細書に開示されるとき安定化用ジシラザン又はポリシラザンヒドロキシ掃去剤。好ましいヒドロキシ掃去剤はヘキサメチルジシラザンである。

(h) 重合体 (a) 100 重量部当たり約 0.10 ないし約 1.0 重量部、より好ましくは約 0.2 ないし約 0.8 重量部、もっとも好ましくは約 0.3 ないし約 0.6 重量部の量の、式：

【0020】

【化5】

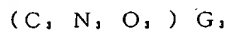


【0021】(式中、 $R^{1'}$ 及び $R^{1''}$ は炭素数1-8個の一価炭化水素基であり、 $R^{1'}$ 及び $R^{1''}$ は炭素数2-12個の二価炭化水素基、たとえばアルキレン、アリーレン及びアルキルアリーレン基でありかつ非置換でも又は種々の置換基、たとえばハロゲン、エーテル基、エステル基及び他の炭化水素基で置換されていてもよいものとし、 $R^{1'}$ は水素及び炭素数1-8個の一価炭化水素基からなる群から選んだ原子又は基、好ましくは水素であり、そしてbは1-3である)をもつエポキシシラン接着促進剤。上記の式によって規定される適当な接着促進剤はLucasの米国特許第4,483,973号明細書に開示されており、特定の好ましい化合物はつぎのものを包含する。

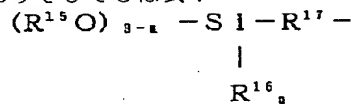
【0022】 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン； γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン； γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン； γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン；エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン；エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン。もっとも好ましい化合物は γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

(i) 随意成分として、重合体(a)100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約3.0重量部の量、好ましくは約0.3ないし約1.5重量部、もっとも好ましくは約0.5ないし約1.0重量部の量の、

式：



【式中、置換基Gはそれぞれイソシアヌレート核の窒素原子に結合されておりそしてGは式：



(式中、 R^{15} は炭素数1-8個の一価炭化水素基又はシアノアルキル基であり、 R^{16} は炭素数1-8個の一価炭化水素基又はシアノアルキル基であり、そして R^{17} はアルキレン、アルキレンアリーレン、シクロアルキレン、ハロゲン化アルキレン、ハロゲン化アルキレンアリーレン及びハロゲン化シクロアルキレン基からなる群から選んだ二価炭化水素基であり、そしてuは0-3である)をもつポリアルコキシシリルアルキルイソシアヌレート。上記の式によって規定される化合物の例はつぎのものを包含する。

【0023】1,3,5-トリス(メチルジメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート；1,3,5-トリス(メチルジエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート；1,3,5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート；1,3,5-トリス(トリメトキシシリルエチル)イソシアヌレート。もっとも好ましい化合物は1,3,5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートである。

(j) ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートのほぼ等モル割合の混合物からなる二成分縮合硬化触媒系。ただし、このモル比が正確に等モル割合でない場合にはジブチル錫ジラウレートが過剰に存在するものとし、ジブチル錫ジアセテートは重合体(a)100重量部当たり約0.12ないし約0.23重量部、好ましくは約0.13ないし約0.20重量部、もっとも好ましくは約0.14ないし約0.16重量部の範囲の量で存在し、一方ジブチル錫ジラウレートは重合体(a)100重量部当たり約0.26ないし約0.75重量部、好ましくは約0.28ないし約0.50重量部、もっとも好ましくは約0.29ないし約0.31重量部の範囲の量で存在する。両方の錫化合物を別々にRTV組成物に添加することができるが、これら2種の触媒の好ましい添加法はそれらを一緒に混合し、所望ならば適宜の予備反応又はエステル交換反応を生起させるための時間を与え、ついでこの混合物をRTV組成物に添加する方法である。

【0024】本明細書において引用したすべての米国特許明細書の記載を本明細書中に組み入れる。組成物の説明において用語“随意に”又は“随意成分”を使用した場合、当該随意成分の濃度水準は0から特定した所望の濃度水準まで変動し得る。また、用語“0重量部よりも僅かに多い量”とは測定可能な0でない量を意味するものである。

【0025】

【実施例の記載】

実施例1

30mmのウェルナー・ブライデラー二軸スクリュウ押出機及びRTV組成物を使用して組成物“A”をつぎのごとく製造した。

(a) 125,000cpsの粘度をもつ α , ω -メチルジメトキシ末端ポリジメチルシロキサン重合体66重量部；

(b) オクタメチルシクロテトラシロキサンで予備処理した補強用ヒュームドシリカ充填剤11重量部；

(c) シアノエチルトリメトキシシラン加工助剤0.7重量部；

(d) 100cpsの粘度をもつ α , ω -トリメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン油13重量部；

(e) 50cpsの粘度をもつMDTシラノール油5重量部；

(f) メチルトリメトキシシラン架橋剤1.5重量部；

(g) ヘキサメチルジシラザン2重量部；

(h) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン接着促進剤0.25重量部；

(i) 1,3,5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート0.5重量部；及び

(j) ジブチル錫ジアセテート縮合硬化触媒0.10重量部。

【0026】ウェルナー・ブライデラー押出機による混合工程：押出機のすべての部分を75℃に加熱した。この押出機上のバレル1に125, 000 c p s の粘度をもつ α , ω -メチルジメトキシ末端ポリジメチルシロキサン重合体及びオクタメチルシクロテトラシロキサンで予備処理した補強用ヒュームドシリカ充填剤を連続的に計量送入した。押出機のパレル3にはヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン架橋剤、シアノエチルトリメトキシシラン可塑剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及び1, 3, 5-トリス（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレートからなるシラン予備配合物を連続的に計量送入した。押出機のパレ

R T V 組成物

A
B
C
D
E
F

R T V 組成物 A - F について触媒濃度による性質の変動を測定して、どの濃度のジブチル錫ジアセテートが所望の作時間及び硬化性能パラメーターをもつ R T V シー

試 験

作時間
W P S T M E - 2 ジュロメーター、ショア A
W P S T M E - 1 破断点引張強さ
W P S T M E - 1 破断点伸び
W P S T M C - 6 2 8 剥離接着強さ
ガラス p p i
凝集破壊 %
裸アルミニウム p p i
凝集破壊 %
P V C プラスチック p p i
凝集破壊 %

すべての試験片は72°F、相対湿度50%の条件で3日間硬化した。結果を表1に示す。

【0029】作時間試験法

R T V の巾1/2インチ×厚さ1/4インチ×長さ8インチのビードを、開口部1/8インチのプラスチックノズルを取り付けた72°F、相対湿度50%に暴露されている6オンスの登録商標“セムコ (Semco)”管型手動コーキングガンを使用して正方形の厚紙上に押出した。ついで、これらのR T V ビードを2分間隔でステンレス鋼製スパチュラを用いて手で加工処理した。作時間又は“スキーパー”時間はR T V の表面が平滑のままスパチュラと接触した結果として欠陥をもたない状態を保持している最大の時間間隔として定義され

R T V 組成物

G
H

ル6には100 c p s の粘度をもつ α , ω -トリメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン油及び50 c p s の粘度をもつM D T シラノール油からなる第二の予備配合物を連続的に計量送入した。押出機のパレル13には100 c p s の粘度をもつ α , ω -トリメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン油及びジブチル錫ジアセテートの予備配合物を連続的に計量送入した。この押出機中でR T V シーラント組成物を40ポンド/時の速度で製造した。

【0027】比較の目的で、すでに述べた方法を使用して、たゞしジブチル錫ジアセテートの濃度を変えて別のR T V シーラント組成物を製造した。

ジブチル錫ジアセテート (重量部)

0. 1 0
0. 1 2
0. 1 4
0. 1 6
0. 1 8
0. 2 0

ラントを与えるかを判定するためにつぎの試験を行った。

【0028】

最低要求値

10分
15
175 p s i
400 %
15
90
15
90
15
90

る。

【0030】表1は、10分を超える作時間と最低限の硬化後の物理的性質の発現との組み合わせはジブチル錫ジアセテートを唯一の縮合硬化触媒として使用した場合には達成し得ないことを示している。

実施例 2

実施例1におけると同様にウェルナー・ブライデラー二軸スクルー押出機を使用して、たゞしジブチル錫ジアセテート触媒の代わりにジブチル錫ジラウレート触媒を使用してR T V 組成物を製造した。すべての他の成分の濃度は実施例1と同一とした。

【0031】

ジブチル錫ジラウレート (重量部)

0. 2 0
0. 2 5

I	0. 3 0
J	0. 3 5
K	0. 4 0
F	0. 2 0

組成物 G - K はいずれも 7 2 ° F 及び相対湿度 5 0 % の条件で 4 8 時間暴露した後に硬化しなかった。ジブチル錫ジラウレートは組成物 A、成分 (a) - (i) によって表される R T V 組成物に対しては満足な縮合硬化触媒ではない。

【 0 0 3 2 】 実施例 3

実施例 1 におけると同様にウェルナー・プライデラーニ

R T V 組成物	D B T D A	D B T D L (重量部)
L	0. 0 2	0. 2 0 0
M	0. 0 4	0. 2 0 0
N	0. 0 6	0. 2 0 0
O	0. 0 8	0. 2 0 0
P	0. 1 0	0. 2 0 0
Q	0. 1 2	0. 2 0 0
R	0. 1 4	0. 2 0 0
S	0. 1 6	0. 2 0 0
T	0. 1 0	0. 1 0 0
U	0. 1 0	0. 1 2 5
V	0. 1 0	0. 1 5 0
W	0. 1 0	0. 1 7 5
X	0. 1 0	0. 2 0 0
Y	0. 1 0	0. 2 2 5
Z	0. 1 0	0. 2 5 0

試験は、すでに述べたように、組成物 L ないし Z についてこれら 2 種の触媒のどの組み合わせが 1 0 分を超える
30 作時間及び所要の硬化性能パラメーターをもつシーラントを与えるかを判断するために行った。結果を表 2 に示す。表 2 は、1 0 分を超える作時間及び同時に求められている硬化性能を得るためには、この R T V 組成物に配合される量の組み合わせ触媒系は重合体 (a) 1 0 0 重量部当たり約 0. 0 8 ないし約 0. 1 4 重量部の範囲の量のジブチル錫ジアセテート及び重合体 (a) 1 0 0 重量部当たり少なくとも 0. 1 7 5 重量部の量のジブチル錫ジラウレートを含まなければならないことを示している。

【 0 0 3 4 】 実施例 4

本実施例はジブチル錫の混合ジカルボキシレート塩の製造を例示するものである。ジブチル錫ジアセテート 3 5 1 g 及びジブチル錫ジラウレート 6 3 2 g を攪拌機及び窒素バージ手段を備えた適当な反応器に装入した。この反応混合物を 7 5 ° C に加熱しかつ 1 5 時間混合した。得られる反応混合物を 2 5 ° C まで冷却して最終生成物を得た。この生成物は ^{119}Sn 核磁気共鳴スペクトル分析によって 9 5 % 純度の (C , H ,) : S n (O , C C H ,) (O , C (C H ,) , C H ,) であることが確認された。

軸スクリーウ押出機を使用して、たゞし成分 (j) としてジブチル錫ジアセテート触媒の代わりにジブチル錫ジアセテート (D B T D A) / ジブチル錫ジラウレート (D B T D L) 触媒の組み合わせを使用して R T V 組成物を製造した。すべての他の成分の濃度は実施例 1 と同
10 一とした。

【 0 0 3 3 】

【 0 0 3 5 】 実施例 5

基剤組成物 A を使用し、成分 (j) としてジブチル錫ジアセテート触媒の代わりに (C , H ,) : S n (O , C C H ,) (O , C (C H ,) , C H ,) を用いて R T V 組成物を製造した。重合体 (a) 1 0 0 重量部当たり 0. 2 0 ないし 0. 4 0 重量部の範囲の 1 1 種の濃度の (C , H ,) : S n (O , C C H ,) (O , C (C H ,) , C H ,) を使用してその効果を評価した。試験結果を表 3 に示す。表 3 は、所望の作時間及び硬化性能を得るためには、(C , H ,) : S n (O , C C H ,) (O , C (C H ,) , C H ,) の濃度は重合体 (a) 1 0 0 重量部当たり 0. 2 8 ないし 0. 3 6 重量
40 部の範囲でなければならないことを示している。

【 0 0 3 6 】 実施例 6

基剤組成物 A を使用し、成分 (j) としてジブチル錫ジアセテート触媒の代わりにジブチル錫ジアセテート 0. 1 重量部及びジブチル錫ビス (2 - エチルヘキソエート) 0. 2 重量部を使用して R T V 組成物を製造した。この組成物は 7 2 ° F で相対湿度 5 0 % の条件下に 4 8 時間暴露した後に硬化しなかった。

【 0 0 3 7 】 実施例 7

基剤組成物 A を使用し、成分 (j) としてジブチル錫ジアセテート触媒の代わりにジブチル錫ジアセテート 0.
50

1 重量部及びジブチル錫ジネオデカノエート 0.2 重量部を使用して R T V 組成物を製造した。この組成物は 72 ° F で相対湿度 50 % の条件下に 48 時間暴露した後

に硬化しなかった。

[0 0 3 8]

表 1 実施例 1 の R T V 組成物

	A	B	C	D	E	F
作業時間 (分)	30	20	10	7	5	2
ショア A	<5	<5	8	16	19	22
引張強さ、psi	<50	<50	125	178	210	225
伸び、%	<100	<100	345	475	505	530
剥離接着強さ						
ガラス	0/0	0/0	15/25	19/50	28/75	32/100
アルミニウム	0/0	0/0	13/0	18/25	25/50	29/75
PVC プラスチック	0/0	0/0	17/50	19/50	29/75	35/100

表 2 実施例 3 の R T V 組成物

	L	M	N	O	P	Q	R	S
作業時間 (分)	NC	NC	30	25	20	15	10	5
ショア A	NC	NC	5	20	20	20	22	23
引張強さ、psi	NC	NC	80	180	261	209	245	235
伸び、%	NC	NC	210	506	504	496	515	523
剥離接着強さ								
ガラス	NC	NC	17/25	25/100	24/100	28/100	31/100	33/100
アルミニウム	NC	NC	0/0	21/100	25/100	22/90	30/90	33/100
PVC プラスチック	NC	NC	15/25	27/100	24/100	26/100	35/100	39/100

NC = 硬化せず

表 2 実施例 3 の R T V 組成物 (続き)

	T	U	V	W	X	Y	Z
作業時間 (分)	NC	NC	>30	20	20	20	20
ショア A	NC	NC	10	18	21	20	21
引張強さ、psi	NC	NC	105	217	275	242	237
伸び、%	NC	NC	245	493	521	501	497
剥離接着強さ							
ガラス	NC	NC	15/50	21/100	29/100	27/100	23/100
アルミニウム	NC	NC	13/0	18/90	25/90	21/100	29/90
PVC プラスチック	NC	NC	15/25	24/100	31/100	29/100	28/90

NC = 硬化せず

表 3 実施例 4 の R T V 組成物

	(C, H,), Sn (O, CCH,) (O, C (CH,) CH,) の濃度、重量部 / 重合体 (a) 100 重量部					
	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.30
作業時間 (分)	NC	NC	NC	30	25	20
ショア A	NC	NC	NC	9	19	21
引張強さ、psi	NC	NC	NC	117	195	217
伸び、%	NC	NC	NC	304	495	517
剥離接着強さ						
ガラス	NC	NC	NC	15/0	21/100	25/100
アルミニウム	NC	NC	NC	0/0	21/90	23/90
PVC プラスチック	NC	NC	NC	19/25	27/100	31/100

NC = 硬化せず

表 3 実施例 4 の R T V 組成物 (続き)

(C, H,), Sn (O, CCH,) (O, C (CH,)

21

22

、 C_2H_5) の濃度、重量部／重合体 (a) 1 0 0 重量部

	0.32	0.34	0.36	0.38	0.40
工作時間 (分)	15	10	10	5	2
ショア A	23	25	26	24	27
引張強さ、psi	241	247	231	249	243
伸び、%	495	529	510	537	541
剥離接着強さ					
ガラス	31/100	35/100	39/100	42/100	41/100
アルミニウム	34/100	34/100	35/100	36/100	29/90
PVC プラスチック	39/100	41/100	41/100	43/100	40/100

上述したところから明らかなように、ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートからなる又は等モル量のこれら 2 種の化合物の反応生成物からなる又は混合カルボキシレート塩ジブチル錫アセテートラウレートか

らなる二成分触媒系はアルコキシ硬化性 R T V シリコーン組成物に長い工作時間を与えかつアルコキシ硬化 R T V シリコーンに所望の硬化性能を付与する新規縮合硬化触媒を提供する。